


PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP9169903
Publication date: 1997-06-30
Inventor: IJICHI YASUTO; SANADA TAKASHI; FUJII TAKESHI
Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD
Classification:
- International: C08L71/12; C08L71/12; C08K5/00; C08L21/00;
C08L21/00; C08L77/00; C08L77/00
- european:
Application number: JP19960273331 19961016
Priority number(s):

Also published as:

 JP9169903 (A)

Abstract of JP9169903

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition hard to suffer oxidative deterioration and having high impact strength and high tensile elongation by melt kneading a compatibilizer with a polyphenylene ether and then adding and kneading a polyamide and a rubber, and further adding and kneading a polyamide and a rubber.

SOLUTION: This composition is produced by the following processes: (a) Being provided with (A) 5-90wt.% of a polyphenylene ether, (B) 95-10wt.% of a polyamide [divided into two parts, (B-1) and (B-2) each accounting for 1 or more wt.% and having possibility of being different from each other], (C) a rubber divided into three parts, (C-1), (C-2) and (C-3) each having possibility of being different from one another, and accounting for 0-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the components (A+B), and (D) a compatibilizer (between the polyphenylene ether and the polyamide) accounting for 0.01-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the components (A+B). (b) (1st.) Feeding the components [D+A+(C-1)] from a first feed port of an extruder having three or more feed ports and then melt kneading them, (2nd.) feeding the components [(B-1) and (C-2)] from a second feed port of the extruder and then melt kneading them with (X) an intermediate product obtained in the 1st. stage, (3rd.) feeding the components [(B-2) + (C-3)] from a third feed port of the extruder and then melt kneading them with an intermediate product obtained in the 2nd. stage.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169903

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P		C 0 8 L 71/12	L Q P
	L Q M			L Q M
C 0 8 K 5/00	K K U		C 0 8 K 5/00	K K U
C 0 8 L 21/00	L B R		C 0 8 L 21/00	L B R
	L B T			L B T

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-273331	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月16日	(72) 発明者	伊地知 靖人 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-271469	(72) 発明者	眞田 隆 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)10月19日	(72) 発明者	藤井 丈志 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高いI z o d衝撃強度、高い引張の伸びなどを有するポリフェニレンエーテル/ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテル 5～90重量%

(B) B-1 ポリアミド-1, B-2 ポリアミド-2 合計で95～100重量%

(C) C-1 ゴム-1, C-2 ゴム-2, C-3 ゴム-3

(D) ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤
0.01～30重量部を用意し、(i) 押出機の第1の供給口から、(D)、(A) (C-1) 成分をフィードし、熔融混練を行ない、(ii) 第2の供給口から (B-1) 及び (C-2) 成分をフィードし、(i) と熔融混練し、さらに (iii) 第3の供給口から、(B-2) 及び (C-3) 成分をフィードし、(ii) と熔融混練を行うことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリフェニレンエーテル 5～90重量%

(B) B-1 ポリアミド-1

B-2 ポリアミド-2

合計で95～10重量%

(ここで、(B-1)および(B-2)それぞれは1重量%以上であり、(B-1)および(B-2)は同じ種類であっても、もしくは異なる種類であってもよい。)

(C) C-1 ゴム-1

C-2 ゴム-2

C-3 ゴム-3

(ここで、(C)成分は(A)+(B)成分100重量部に対して、0～100重量部であり、(C-1)、(C-2)、(C-3)は同じ種類であっても、もしくは異なる種類であってもよい。)

(D) ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤 0.01～30重量部

からなる樹脂組成物を製造するにあたり、3個以上の供給口を有する押出機を用いて(i)押出機の第1の供給口から、(D)成分の相溶化剤、(A)成分のポリフェニレンエーテルおよび(C-1)成分のゴム-1をフィードし、熔融混練を行ない官能化されたポリフェニレンエーテルを生成し(ii)第2の供給口から(B-1)成分のポリアミド-1および(C-2)成分のゴム-2をフィードし、(i)で得られた中間体組成物と熔融混練し、さらに(iii)第3の供給口から、(B-2)成分のポリアミド-2及び(C-3)成分のゴム-3をフィードし、(ii)で得られた中間体組成物と熔融混練を行うことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】(B-2)が(B-1)と異なる種類のポリアミドである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】(B-1)と(B-2)が同種であり、かつ分子量が異なるポリアミドである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】(B-1)/(B-2)の重量比が99/1～20/80である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】(B-1)/(B-2)の重量比が80/20～55/45である請求項1記載の製造方法。

【請求項6】(B-1)の分子量が(B-2)の分子量より高く、かつ(B-1)/(B-2)の重量比が99/1～55/45である請求項3記載の製造方法。

【請求項7】(B-1)と(B-2)が種類も同一であり、かつ分子量も同一のポリアミドである請求項1記載の製造方法。

【請求項8】全組成物中のポリアミドの量が51重量%以上である請求項1乃至7のうちの1の請求項記載の製造方法。

【請求項9】全ポリアミドの数平均分子量が22000以下である請求項1乃至8のうちの1の請求項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンエ

ーテルとポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、耐衝撃性、引張特性、熔融流動特性などに優れたポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物を、3個以上の供給口を有する押出機を用いて製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル(PPE)は、機械的性質、耐熱性、寸法安定性などの諸特性に優れた熱可塑性樹脂である。しかし、PPE単独では衝撃特性、耐溶剤性が著しく悪く、また、その熔融粘度が高いため加工性が悪い。一方、ポリアミドは、優れた機械特性、耐溶剤性、加工性などに特長を持つ熱可塑性樹脂であるが、耐熱性などが不良で、さらに吸水性が大きいことにより寸法安定性が著しく悪く、また吸水による機械的性質の低下も激しい。これらの樹脂の欠点を補うため両者をブレンドする提案がなされている。しかし、単純なブレンドのみでは、双方の持っている良好な機械的性質が失われる。そこで、PPEとポリアミドのブレンド時に、種々の相溶化剤を添加して、分散性を改良し、機械的性質の向上を達成する工夫がなされている。こうした手法は、特公昭60-11966号公報、特公昭61-10494号公報、特開昭59-66452号公報、特開昭56-49753号公報などの方法に開示されている。

【0003】PPEとポリアミドのアロイを製造するためには、PPEおよびポリアミドを同時に押出機中に配合し、かつ熔融状態で混合する方法が一般的である。しかし、単純にPPEとポリアミドを混合しただけでは得られた成形体の機械的性質は不満足なものである。例えば米国特許第4338421号公報明細書の場合、PPEおよびポリアミドは200～330℃の温度で1～10分間相互に混合される。この方法により得られた成形材料は満足な機械的性質等を有しない。また、米国特許第4732938号公報や米国特許第4943399号公報明細書では、押出機の第1の帯域において、PPEと相溶化剤を、さらに第2の帯域においてポリアミドと

の混練を行うことが記載されている。このとき第2の帯域についてはポリアミドを十分に溶解させるため250℃以上の設定温度としている。しかしながら、ポリアミドは一度溶解するとポリフェニレンエーテルと比較すると著しく粘度が低下するため、このような高温で混練した場合には分散状態が不良となる問題が生じる。

【0004】かかる問題点を克服すべくバランスの優れたブレンド系の混練法について、幾つかの検討がなされている。それらの例を挙げると、ナイロン66をポリフェニレンエーテル、相溶化剤と溶解混練し、得られた混合物にさらに他種のポリアミドを溶解混練する方法（例えば特開昭62-270654号公報）、同種あるいは他種のポリアミドの一部を耐衝撃性改良剤と予め溶解混練し、得られた混合物と残余のポリアミド、ポリフェニレンエーテルを溶解混練するもの（例えば特開昭63-215767号公報）などをまた、変性ポリフェニレンエーテルと特定のゴム成分及び溶液相対粘度が高い、少量のポリアミドを予め溶解混練し、その後、溶液相対粘度が0.2以上低い、多量のポリアミドを混練する方法（特開平4-198354号公報）などがある。

【0005】しかしこれらの方法を用いても、得られた樹脂組成物の分散粒径が十分に小さくならないことがあり、また2回以上の混練を行う方法では、PPEおよびゴムの酸化劣化が起こることがあり、必ずしも満足な物性を得られるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、自動車外装部品、電装部品、電気・電子部品において、軽量化を目指した製品の薄肉化、大型化が進行しており、材料に対する要求性能として、高流動性と高物性の両立が求められ

(A) ポリフェニレンエーテル 5～90重量%

(B) B-1 ポリアミド-1

B-2 ポリアミド-2

合計で95～100重量%

(ここで、(B-1)および(B-2)それぞれは1重量%以上であり、(B-1)および(B-2)は同じ種類であっても、もしくは異なる種類であってもよい。)

(C) C-1 ゴム-1

C-2 ゴム-2

C-3 ゴム-3

(ここで、(C)成分は(A)+(B)成分100重量部に対して、0～100重量部であり、(C-1)、(C-2)、(C-3)は同じ種類であっても、もしくは異なる種類であってもよい。)

(D) ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤 0.01～30重量部

からなる樹脂組成物を製造するにあたり、3個以上の供給口を有する押出機を用いて(i)押出機の第1の供給口から、(D)成分の相溶化剤、(A)成分のポリフェニレンエーテルおよび(C-1)成分のゴム-1をフィードし、溶解混練を行ない官能化されたポリフェニレンエーテルを生成し(ii)第2の供給口から(B-1)成分のポリアミド-1および(C-2)成分のゴム-2を

フィードし、(i)で得られた中間体組成物と溶解混練し、さらに(iii)第3の供給口から、(B-2)成分のポリアミド-2及び(C-3)成分のゴム-3をフィードし、(ii)で得られた中間体組成物と溶解混練を行うことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法に係るものである。

【0007】本発明の目的はかかる問題を解決し、樹脂の酸化劣化が少なく、かつ、高いIzod衝撃強度、高い引張の伸びなど高物性を有するポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【0008】

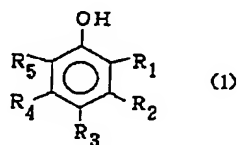
【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、鋭意検討した結果、本発明者らは、3個以上の供給口を有する押出機を用い、ポリフェニレンエーテルと相溶化剤を第1の供給口から投入混練し、一部のポリアミドを第2供給口から投入混練し、その後に残りのポリアミドを第3の供給口から投入混練するという方法により、高いIzod衝撃強度、高い引張の伸びなどを有する材料が得られることを見いだし本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は、

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)ポリフェニレンエーテルとは、下記一般式(1)で示されるフェノール化合物の1種または2種以上を酸化カップリング触媒を用い、酸素又は酸素含有ガスで酸化重合せしめて得られる重合体である。

【0011】



【0012】(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は各々水素、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基および置換炭化水素オキシ基から選ばれる同一または異なった基または原子をあらわし、そのうち、必ず1個は水素原子である。)

【0013】上記一般式における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 の具体例としては、水素、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、メチル、エチル、*n*-または*iso*-プロピル、*pri*-、*sec*-または*tert*-ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、メトキシカルボニルエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、アリルなどが挙げられる。

【0014】上記一般式(1)の具体例としては、フェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-, または 3, 5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 3, 5-, 2, 3, 6-, または 2, 4, 6-トリメチルフェノール、3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール、チモール、2-メチル-6-アリルフェノールなどが挙げられる。上記一般式以外のフェノール化合物、たとえば、ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノール-A、レアゾルシン、ハイドロキノン、ノボラック樹脂のような多価ヒドロキシ芳香族化合物と、上記一般式との共重合もよい。

【0015】これらの化合物のなかで好ましいものとしては、2, 6-ジメチルフェノールまたは2, 6-ジフェニルフェノールの単独重合体および大量部の2, 6-キシレノールと少量部の3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノールまたは2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体が挙げられる。

【0016】フェノール化合物を酸化重合せしめる際に用いられる酸化カップリング触媒は、特に限定されるものではなく、重合能を有するいかなる触媒でも使用し得る。かかるポリフェニレンエーテル系樹脂の製造法は、例えば、米国特許第3306874号公報、同第3306875号公報、同第3257357号公報各明細書な

らびに特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報および特開平1-304119号公報等に記載されている。

【0017】本発明におけるポリフェニレンエーテルの具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニルエーテル)、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニルエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ブチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジラウリル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジメトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジエトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エトキシ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(3-メチル-6-*tert*-ブチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 5-ジプロモ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジベンジル-1, 4-フェニレンエーテル)及びこれらの重合体を構成する繰返し単位の複数種を含む各種共重合体を挙げることができる。共重合体の中には2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノール等の多置換フェノールと2, 6-ジメチルフェニノールとの共重合体等も含む。

【0018】これらポリフェニレンエーテル系樹脂のうちで好ましいものはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)および2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体または2, 6-ジメチルフェノールと3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノールの共重合体等がある。

【0019】本発明に使用することができるポリフェニレンエーテルの分子量は、目的によってその好適な範囲が異なるために一概にその範囲は定められないが、一般に30°Cのクロロホルム中で測定した極限粘度で表して0.1乃至0.7dl/gより好ましくは0.2乃至0.6dl/gである。

【0020】なお、本発明において言うポリフェニレンエーテルには上記重合体、共重合体に対し、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマーをグラフト

変成したもの等も含む。

【0021】本発明で用いられる(B)ポリアミドとは、3員環以上のラクタム、重合可能な ω -アミノ酸、2塩基酸とジアミンなどの重縮合によって得られるポリアミドを用いることができる。具体的には、 ϵ -カプロラクタム、アミノカブロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸などの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン2塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸と重縮合せしめて得られる重合体又はこれらの共重合体が挙げられる。

【0022】具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 12のような脂肪族ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドのような芳香族ポリアミド等が挙げられ、これらは2種以上の混合物または共重合体として用いることもできる。

【0023】本発明における、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)ポリアミドの配合比は、ポリフェニレンエーテル5~90wt%、ポリアミド95%~10wt%の範囲である。好ましくは、前者が10~80wt%に対し、後者が90~20wt%、さらに好ましくは、前者が20~60wt%に対し、後者が80~40wt%の範囲である。

【0024】本発明における(C)ゴムとは、室温で弾性体である天然及び合成の重合体材料をいい、衝撃特性を改良するために使用される。

【0025】具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム、エチレン- α , β 不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、部分水添スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、スチレン-イソブレンブロック共重合体ゴム、部分水添スチレン-イソブレンブロック共重合体ゴム、ポリウレタンゴム、スチレングラフト-エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、スチレングラフト-エチレン-プロピレン共重合体ゴム、スチレン/アクリロニトリルグラフト-エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン/アクリロニトリルグラフト-エチレン-プロピレン共重合体ゴム等、あるいはこれらの混合物が用いられるがこれに限

定されない。また、他の酸もしくはエポキシなどをふくむ官能性単量体により変性した変性ゴムを用いてもよい。

【0026】(C)ゴムの配合量は、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)ポリアミドの合計100重量部に対し、0~100重量部、好ましくは、0~50重量部である。該ゴムの配合量が100重量部を越えると、該樹脂組成物の剛性の低下が著しく好ましくない。

【0027】次に、本発明でいう(D)相容化剤とは、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)ポリアミド樹脂の親和性を改良して、両者の相容性を向上させるために配合する化合物である。

【0028】該相容化剤としては、下記I~Qの群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。

I：エチレン性またはアセチレン性不飽和結合を持たないエポキシ化合物。

J：同一分子内に、(i)少なくとも一種の不飽和基すなわち炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と(ii)少なくとも一種の極性基を併せ持つ化合物。

K：酸化ポリオレフィンワックス。

L：分子構造中に、(i)酸素の架橋を介して炭素原子、及び(ii)少なくともエチレン性炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合及び/またはアミノ基及びメルカプト基から選ばれる官能基、の両方を有し、前記官能基がケイ素原子に直接結合されていないシラン化合物。

M：同一分子内に(i)(OR)(ここでRは水素またはアルキル、アリール、アシルまたはカルボニルジオキシ基である。)および(ii)カルボン酸、酸ハライド、酸無水物、酸ハライド無水物、酸エステル、酸アミド、イミド、アミノおよびこれらの塩から選ばれた少なくとも二つの同一または相異なる官能基を併せ持つ化合物。

N：同一分子内に(i)酸ハライド基と(ii)少なくとも一種のカルボン酸、カルボン酸無水物、酸エステルまたは、酸アミド基を併せ持つ化合物。

O：ビニル芳香族化合物の単位及び α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはジカルボン酸無水物の単位を有する共重合体、またはビニル芳香族化合物の単位及び α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物の単位を有する共重合体。

P：I~JおよびL~Nの群の中から選ばれた少なくとも一種の相容化剤で官能化されたポリフェニレンエーテル。

Q：I~O群の中から選ばれた少なくとも一種の相容化剤で官能化されたポリフェニレンエーテルと少量部のポリアミドを熔融混練して得られた組成物。

【0029】本発明で用いられるIグループの相容化剤としては、(1)ポリヒドロリクフェノール(例えばビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、レゾルシン等)とエピクロルヒドリンの縮合体、および

(2) ポリヒドロリックアルコール(例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等)とエピクロヒドリンの縮合体が挙げられる。

【0030】本発明に用いられるJグループの相容化剤としては、不飽和基すなわち炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と、極性基すなわちポリアミド樹脂中に含まれるアミド結合、連鎖末端に存在するカルボキシル基、アミノ基と親和性や、化学反応性を示す官能基を同一分子内に併せ持つ化合物である。

【0031】かかる官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アジド、酸ハロゲン化物、あるいはオキサゾリン、ニトリル等の官能基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、または、イソシアン酸エステル基等が挙げられ、不飽和基と極性基を併せ持つ化合物すなわち、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアン酸エステルが用いられる。

【0032】具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンの反応物等が挙げられる。

【0033】また、無水メチルナジック酸、無水ジクロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、大豆油、桐油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂類、エポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、 α -エチルクロトン酸、2-2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、ミコリベン酸、2-4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、ゲラニウム酸、2-4-デカジエン酸、2-4-ドデカジエン酸、9-12-ヘキサデカジエン酸、9-12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンテン酸などの不飽和カルボン酸が挙げられる。

【0034】あるいはこれらの不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはアリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、アリルカルビノール、メチルプロピベニルカルビノール、4-ペンテン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、プロパルギルアルコール、1-4-ペンタジエン-3-オール、1-4-ヘキサジエン-3-オール、3-5-ヘキサジエン-2-オール、2-4-ヘキサジエン-1-オール、一般式 $C_n H_{2n-5} OH$ 、 $C_n H_{2n-7} OH$ 、 $C_n H_{2n-9} OH$ (但し、 n は正の整数)で示されるアルコール、3-ブテン-1-2-ジオール、2-5-ジメチル-3-ヘキセン-2-5-ジオール、1-5-ヘキサジエン-3-4-ジオール、2-6-オクタジエン-4-5-ジオールなどの不飽和アルコール、あるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、 $-NH_2$ 基に置き換わった不飽和アミン、あるいはグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0035】また、ブタジエン、イソブレンなどの低重合(例えば平均分子量が500から10000ぐらいのもの)あるいは高分子量体(たとえば平均分子量が10000以上のもの)に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいはアミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、イソシアン酸アリルなどが挙げられる。

【0036】本発明における同一分子内に不飽和基と極性基を併せ持つ化合物の定義には、不飽和基を2個以上、極性基を2個以上(同種または異種)含んだ化合物も含まれることは、いうまでもなく、また、2種以上の特定化合物を使うことも可能である。

【0037】これらの化合物の詳細は、特開昭56-26913号公報、特開昭56-49753号公報等に記載されている。

【0038】これらの内で、好ましくは無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレートが、より好ましくは無水マレイン酸、フマル酸が用いられる。

【0039】本発明に用いられるKグループの相容化剤は通常空気中または懸濁液中におけるポリオレフィンワックスの酸化によって調製されるものであり、ポリエチレンワックス等が好適である。

【0040】本発明に用いられるLグループの相容化剤とは、分子構造中に、(i)炭素の架橋を介して炭素原子に結合された少なくとも1つのケイ素原子、及び(i)少なくともエチレン性炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合及び/またはアミノ基及びメルカプト基から選ばれる官能基の両方を有し、前記官能基がケイ素原子に結合されていない、シラン化合物であり、具体的には、ガンマアミノプロピトリエトキシシラン、2-(3-シクロヘキシル)エチルトリメキシシラン等が

挙げられる。

【0041】本発明に用いられるMグループの相容化剤とは、アリファティックポリカルボン酸、酸エステルまたは酸アミドであり、一般式 $(R_1O)_mR(COOR_2)_n(CONR_3R_4)_1$ 〔ここで、R：線状または分岐状飽和アリファティック炭化水素であって2~20個、好ましくは2~10個の炭素原子を有するもの、 R_1 ：水素、アルキル基、アリール基、アシル基、またはカルボニルジオキシ基で特に好ましくは水素、 R_2 ：水素、アルキル基、またはアリール基で炭素数1~20、好ましくは1~10、 R_3 及び R_4 ：水素、アルキル基、またはアリール基で炭素数1~10、好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4、 $m=1$ 、 $(n+1)$ ：2以上の整数、好ましくは2または3、 n ：0以上の整数、1：0以上の整数、 (R_1O) はカルボニル基の α 位または β 位に位置し、少なくとも2つのカルボニル基の間には、2~6個の炭素が存在する。〕によってあらわされる飽和脂肪族ポリカルボン酸およびその誘導体化合物である。

【0042】具体的には、飽和脂肪族ポリカルボン酸のエステル化合物、アミド化合物、無水物、水加物及び塩などが挙げられる。飽和脂肪族ポリカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸等がある。これらの化合物の詳細は、特表昭61-502195号公報に開示されている。

【0043】本発明に用いられるNグループの相容化剤とは、一般式

$(I)-Z-(II)$

〔式中、(I)は、少なくとも式 $(X-CO)-$ 〔式中Xは、F、Cl、Br、I、OH、OR、または $-O-CO-R$ で、RはH、アルキル基またはアリール基である〕の基、(II)は少なくともカルボン酸、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、アミノ基またはヒドロキシ基であり、(I)及び(I)の基は、2個炭化水素である結合Zを介して共有結合している。〕で表される化合物である。

【0044】具体的には、クロロホルミルこはく酸無水物、クロロエタノイルこはく酸無水物、トリメリット酸無水物酸クロライド、トリメリット酸無水物酢酸無水物、テレフタル酸酸クロライド等があげられる。

【0045】本発明に用いられるOグループの相容化剤の具体例としては、例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂等を挙げることができる。

【0046】本発明における(D)相容化剤は、ここに例示した化合物I~Qに限定されず、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)ポリアミドの相容性を改良する目的で使用される化合物であればよく、単独または複数の相容化剤を同時に使用してもよい。

【0047】(D)相容化剤の配合量は、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)ポリアミドの合計100重量

部に対し、0.01~30重量部である。

【0048】30重量部を越えると耐熱性の低下や分解などによる著しい強度低下などが起こるため好ましくない。好ましい配合量は、0.05重量部~25重量部である。また、この相容化剤を配合するとき、ラジカル開始剤を併用してもよい。

【0049】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて上記以外の物質を広く含むことができる。かかる物質としては滑剤、耐候性改良剤、耐熱安定性改良剤、難燃剤、着色剤、カーボンブラックやステンレス繊維等の導電用充填剤、強化用の有機または無機充填剤等を配合することができる。

【0050】安定剤の具体例としては立体障害性フェノール類、有機ホスファイト類、シュウ酸ジアジド類、立体障害性アミン類等を、および滑剤の具体例としてはポリエチレンワックス、パラフィン等をそれぞれ挙げることができる。上記他の物質は目的に応じて任意にその配合割合を選択できる。

【0051】本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は溶融混練によるものである。溶融混練の方法としては上記各成分をヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等の樹脂同士あるいは樹脂と液体または固体の添加物とを混合するために用いる混合手段により、均一な混合物となした後、一軸または二軸の押出機等の混練手段を用いて混練する方法等を例示することができる。その中でも二軸の押出機の使用が好ましい。

【0052】ここで、3つのフィード口を有する押し出し機を用いて、本方法の効果を出すためには、 L/D が少なくとも30以上、より好ましくは35以上である。

【0053】混練に際して、温度は120乃至400℃、好ましくは200乃至350℃の範囲で選ばれる。

【0054】本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、原料のフィード方法を改良することにより、PPEおよびゴムの分散粒径の微細化を図り、かつPPEおよびゴムなどの酸化劣化を少なくし、高物性の材料を得ている。

【0055】一般にポレフェニレンエーテルとポリアミドは、両者が溶融する温度においては、各々の樹脂が通常使用されている分子量のときは、ポリアミドの方が粘度が低い。そのため、PPEとポリアミドが等容積のときには、ポリアミド相が連続相を形成し、PPEが分散相を形成する。

【0056】PPEとポリアミドのアロイを作成する際の混練方法における困難は、ポリアミドの粘度が低く、混練時に系に十分に剪断応力がかからず、PPEおよびゴムの分散粒径が大きくなり、望まれる物性がでないことがあることである。特にこの問題は、使用するポリアミドの分子量が低いとき、もしくは全組成物中のポリアミドの量が多いときに顕著である。

【0057】PPEおよびゴム成分の分散粒径を微細化するための方策として、本発明者らはPPEおよび一部のポリアミドを粘度が高い状態で混練し、その後に残りのポリアミドを加えるという方法について、3つ以上のフィード口を有する押し出し機を用いて検討を行った。その結果、本発明者らは、第1供給口からのPPE、第2供給口からの一部のポリアミドからなる中間組成物は、最終組成物の全量のポリアミドが加わった系よりも溶解粘度が十分に高いため、その中間組成物においてPPEなどの分散粒径が小さくなり、その界面でポリアミドとPPEのグラフト体が多量に生成し、残りのポリアミドを加えた最終組成物においても微細な粒径のモルフォロジーが達成されるということを見いだした。

【0058】この3つ以上の供給口を有する押し出し機を用いて該樹脂組成物を作成する方法では、第1供給口からPPEを第2供給口からポリアミドの全量をフィードするという2フィードによる方法よりもIzod衝撃強度、引張の伸びなどが優れた樹脂組成物ができることを確認した。これは従来の2フィードによる製造方法では、PPEおよびゴムの分散粒径の微細化が不十分なためである。さらに、この3つ以上の供給口を有する押し出し機を用いて、該樹脂組成物を作成する方法は、中間組成物をベレット化し、そのベレットを乾燥後残りのポリアミドと再度押し出し機で混練するという2段階の方法よりも、Izod衝撃強度、引張の伸びなどが優れた樹脂組成物ができるとおおよそ経済的にも有利であることを確認した。中間組成物をベレット化する2段階の方法よりも、3つのフィーダーを用いて一回で造粒する方法の方が、樹脂の物性が優れているのは、後者の方が空気によるPPEおよびゴムなどの酸化劣化が少ないことなどが影響していると推定される。

【0059】本方法において、各フィード口より投入されるポリアミド(B-1)および(B-2)は異なる種類であっても、同じ種類であっても、もしくは、異なる種類のポリアミドの混合物であってもよい。予めPPEと一部のポリアミドの溶解混練時の粘度を上げてやるという効果に大きな差はない。また、上記の効果の点において、第2供給口から投入されるポリアミド(B-1)がPA66に限定されるものではないことは明らかである。

【0060】溶解粘度が異なる同種のポリアミドを使用するときには、第2供給口からのフィードが終わった段階で、相溶化剤(D)で官能化されたPPE(A)と一部のポリアミド(B-1)の中間組成物においてポリアミドが連続相を成すだけの量がある限りにおいては、先に溶解粘度が高いポリアミド(B-1)を投入する方が、物性向上には効果がある。ここにおいて、必ずしも第3供給口から投入する残りのポリアミド(B-2)の溶液粘度が規定以上低くなければ、物性向上が見られないということはない。また、先に加える高分子量のポリアミ

ド(B-1)の量がポリアミドの50重量%を越えるときには、容易にこの3つのフィード口を用いてポリアミドを分割して投入する方法の効果が確認できる。

【0061】さらに驚くべきことに、種類も分子量も等しい同一のポリアミド(B-1)および(B-2)をフィードするときにも、このポリアミドを分割して投入する方法により、従来のポリアミドを一括投入する2フィードによる方法と比べて物性向上が見いだされた。

【0062】全組成物中のポリアミドの量に関しては、ポリアミド(B)の量が51重量%以上の組成、さらにはポリアミドの量(B)が58重量%以上の組成のとき、この3つのフィード口を用いてポリアミドを分割して投入する方法の方が、従来のポリアミドを一括して投入する方法よりも、より大きな物性向上の効果がみられる。

【0063】これは、全組成物中のポリアミドの量(B)が増えれば増えるほど、従来のポリアミドを一括して投入する方法では、PPEなどの分散粒径の肥大化が起こり易いためと考えられる。相溶化剤(D)で官能化されたPPE(A)と一部のポリアミド(B-1)の中間生成物において、ポリアミドは連続相を成すだけの量である。第2供給口からフィードするポリアミド(B-1)と第3供給口からフィードするポリアミド(B-2)の比率は、(B-1)/(B-2)の重量比が99/1~10/90である。好ましくは99/1~20/80、さらに好ましくは99/1~55/45である。さらに好ましくは90/10~55/45、最も好ましくは80/20~55/45である。

【0064】ポリアミドの分子量に関しては、使用するポリアミド(B-1)および(B-2)の両方全体の数平均分子量が22000以下のとき、さらには、同じく両方全体のポリアミドの数平均分子量が17500以下のときに3つのフィード口を用いてポリアミドを分割して投入する方法により、従来のポリアミドを一括して投入する方法と比べて、より大きな物性の向上がみられる。

【0065】これは、使用するポリアミドの分子量が低ければ低いほど、従来のポリアミドを一括して投入する方法では、PPE、ゴムなどの分散粒径の肥大化が起こり易いためと考えられる。

【0066】なお、ポリアミドについて、98%硫酸中、0.01(g/ml)濃度、25℃で測定した相対粘度 η_r と数平均分子量Mnの関係として $Mn=11300 \times (\eta_r - 1.05)$ が成り立つとき、上記の分子量の範囲の22000以下は、 η_r が3.0以下、分子量が17500以下は、 η_r が2.6以下に対応する。

【0067】本発明による熱可塑性樹脂組成物は射出成形、押出成形その他各種の成形方法によって成形される。本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体は

自動車部品、電気電子部品等に好適に使用される。

【0068】自動車部品用成形体としては、バンパー、フェンダー、エプロン、フードパネル、フェイス、ロッカーパネル、ロッカーパネルレインフォース、フロアパネル、リアクォーターパネル、ドアパネル、ドアサポート、ルーフトップ、トランクリッド、フュエルリッド等の外装物品、インストルメントパネル、コンソールボックス、グローブボックス、シフトノブ、ヒラーガーニッシュ、ドアトリム、ハンドル、アームレスト、ウインドルーバ、ヘッドレスト、シート等の内装部品、ディストリビュータキャップ、エアクリーナー、バッテリーケース、ラジエータシュラウド、クーリングファン、ヒータケース等のエンジンルーム内部品、ミラーボディー、ホイールカバー、トランクマット、ガソリンタンク等が

(A)

PPE-1: クロロホルム中30℃で測定した極限粘度が0.46 dl/gであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

(B)

PA6 : 数平均分子量が12000であるポリアミド6

(ユニチカ製 A1020BRL)

数平均分子量が17500であるポリアミド6

(ユニチカ製 A1030BRL)

数平均分子量が215000であるポリアミド6

(ユニチカ製 A1030BRF)

数平均分子量が255000であるポリアミド6

(ユニチカ製 A1030BRT)

数平均分子量が17000であるポリアミド6

(アライド-シグナル社製 XPN1546)

数平均分子量が16000であるポリアミド6

数平均分子量が22000であるポリアミド6

PA6,6 : 数平均分子量が17000であるポリアミド6,6

数平均分子量が21000であるポリアミド6,6

(C)

SBS : シェル・ケミカル社製 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体カリフレックスTR1102

SEBS : シェル・ケミカル社製 水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 クレイトンG1651

St-g-EPDM : スチレン-グラフト-エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム

m-EPR : 無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム

(D)

フマル酸

クエン酸

無水マレイン酸

【0072】本方法を実施するために使用した押出機は、東芝機械製2軸押出機(TEM-50)でありスクリュー長さとの比L/Dは40、シリンダーは11ブロックから成る。シリンダー部は3つの供給口を有し、第1フィード部は第1シリンダーブロックに、第2フィード部は第5シリンダーブロックに、第3フィード部は

例示される。

【0069】又、二輪車用部品として、例えば、ハウジング材、マフラーカバー、レッグシールドに用いられる。さらに電気、電子部品として、ハウジング、シャーシ、コネクタ、リレーブロック、プリント基板、ブーリー、その他、強度及び耐熱性の要求される部品に用いられる。

【0070】

【実施例】以下に実施例によって、本発明をより詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではない。

【0071】実施例および比較例の各組成物を得るに当たり次に示す原料を使用した。

第8シリンダーブロックに設けられている。各フィード口には、各々重量フィーダーが設置されている。

【0073】得られた組成物については、シリンダー温度280℃、金型温度80℃にて、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0074】実施例および比較例に記した諸特性は次の

方法により測定した。

(1) 曲げ試験: ASTM D790

(2) 引張試験: ASTM D638

(3) アイゾット衝撃試験: ASTM D256 試験片の厚みは3.2mm、ノッチ付で試験を行った。

(4) 荷重たわみ温度(H. D. T): ASTM D648 4.6kg荷重で測定を行った。

(5) 落錘衝撃試験: JIS K7211 (FWI) 80mm×80mm×3mm厚の角板をn=20準備し、試験温度-20℃にてアップダウン法により落錘試験を行った。延性破壊率は、未破壊の試験片は除き、破壊した試験片の中で、延性破壊した物の数を示した。

【0075】実施例1

PPE-1 (A) 42重量部およびマレイン酸(D) 0.42重量部を予めヘンシェルミキサーで混合し、その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練した。さらに第2供給口から、数平均分子量が22000のPA6 (B-1) 14重量部およびSBS (カリフレックスTR1102) (C-2) 10重量部の混合物を投入・混練し、さらに第3の供給口から数平均分子量が16000のPA6 (B-2) 34重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0076】比較例1

PPE-1 100重量部および無水マレイン酸 1重量部の混合物を押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度320℃で熔融混練し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル(f-PPE-1)を得た。次に、変性ポリフェニレンエーテル(f-PPE-1) 42重量部、SBS (カリフレックスTR1102) 10重量部、および数平均分子量22000のPA 14重量部を混合した後、50mmφの2軸混練機のホッパーに供給し、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練し、マスターバッチのペレットを得た。このペレットを100℃で24時間真空乾燥した後、このマスターバッチのペレット66重量部と数平均分子量16000のPA6 34重量部を混合した後、50mmφ2軸混練機のホッパーに供給し、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練し、ペレット化された熱可塑性組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0077】実施例2

PPE-1 49重量部およびクエン酸0.7重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2

軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が21000のPA66 10重量部およびSBS (カリフレックスTR1102) 10重量部の混合物を投入・混練し、さらに第3の供給口から数平均分子量が25500のPA6 31重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0078】比較例2

PPE-1 49重量部、クエン酸0.7重量部、数平均分子量が21000のPA66 10重量部およびSBS (カリフレックスTR1102) 10重量部の混合物を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、東芝機械製2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が25500のPA6 31重量部を投入・混練し、2フィード法により、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0079】実施例3

PPE-1 (A) 32重量部、フマル酸(D) 0.45重量部、St-g-EPDM (C-1) 8重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6 (B-1) 30重量部を投入・混練し、さらに第3の供給口から数平均分子量が17000のPA66 (B-2) 30重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0080】実施例4

第2供給口から投入するポリアミド(B-1)が、数平均分子量17000のPA66 30重量部、第3供給口から投入するポリアミド(B-2)が、数平均分子量12000のPA6 30重量部である以外は実施例3と同様に実施した。

【0081】比較例3

PPE-1 (A) 32重量部、フマル酸(D) 0.45重量部、St-g-EPDM (C-1) 8重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6 30重量部および数平均分子量が17000のPA66 30重量部の混合物(B-1)を投入・混練する2フィード法により、ペレット化された熱可塑性樹脂

組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0082】比較例4

PPE-1 100重量部およびフマル酸1.4重量部の混合物を押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度320℃で熔融混練し、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル(f-PPE-2)を得た。その変性ポリフェニレンエーテル(f-PPE-2)32重量部、St-g-EPDM(C-1)8重量部および数平均分子量17000のPA66 30重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した後、50mmφの2軸混練機のホッパーに供給し、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練し、マスターバッチのペレットを得た。このペレットを100℃で24時間真空乾燥した後、このマスターバッチのペレット70重量部と数平均分子量12000のPA6 30重量部を混合した後、50mmφ2軸混練機のホッパーに供給し、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練し、ペレット化された熱可塑性組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0083】実施例5

PPE-1(A)33重量部、無水マレイン酸(D)0.40重量部、SEBS(クレイトン G1651)15重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が21500のPA6(B-1)30重量部を投入・混練し、さらに第3の供給口から数平均分子量が12000のPA6(B-2)22重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0084】比較例5

PPE-1(A)33重量部、無水マレイン酸(D)0.40重量部、SEBS(クレイトン G1651)15重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が21500のPA6 30重量部および数平均分子量が12000のPA6 22重量部の混合物(B-1)を投入・混練する2フィード法により、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0085】実施例6

PPE-1(A)15重量部、無水マレイン酸(D)0.1重量部、SEBS(クレイトン G1651)10重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が175000のPA6(B-1)25重量部を投入・混練し、さらに第3の供給口から数平均分子量が17000のPA6(B-2)50重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0086】比較例6

PPE-1(A)15重量部、無水マレイン酸(D)0.1重量部、SEBS(クレイトン G1651)10重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が17500のPA6(B-1) 25重量部を投入・混練する2フィード法により、マスターバッチのペレットを得た。このペレットを100℃で24時間真空乾燥した後、このマスターバッチのペレット50重量部と数平均分子量17000のPA6 50重量部を混合した後、50mmφ2軸混練機のホッパーに供給し、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練し、ペレット化された熱可塑性組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0087】実施例7

PPE-1(A)35重量部、無水マレイン酸(D)0.42重量部、St-g-EPDM(C-1)15重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機(TEM-50)の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6(B-1)33重量部およびm-EPDM(C-2)2重量部の混合物を投入・混練し、さらに第3の供給口から(B-1)と同一の数平均分子量が12000のPA6(B-2)15重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0088】比較例7

PPE-1(A)35重量部、無水マレイン酸(D)0.42重量部、St-g-EPDM(C-1)15重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物

を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機 (TEM-50) の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6 (B-1) 48重量部およびm-EPR 2重量部 (C-2) の混合物を投入・混練する2フィード法により、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し物性評価を行った。

【0089】実施例8

PPE-1 (A) 42重量部、無水マレイン酸 (D) 0.5重量部、SEBS (クレイトン G1651) 10重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機 (TEM-50) の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6 (B-1) 38重量部を投入・混練し、さらに第3の供給口から (B-1) と同一の数平

均分子量が12000のPA6 (B-2) 10重量部を投入・混練し、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0090】比較例8

PPE-1 (A) 42重量部、無水マレイン酸 (D) 0.5重量部、SEBS (クレイトン G1651) (C-1) 10重量部を予めヘンシェルミキサーで混合した。その混合物を、シリンダー温度280℃、スクリュウ回転数300rpmに設定した、3つのフィード口を有する東芝機械製 2軸押出機 (TEM-50) の第1供給口から投入・混練し、さらに第2供給口から、数平均分子量が12000のPA6 (B-1) 48重量部を投入・混練する2フィード法により、ペレット化された熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物について、射出成形を行い試験片を作成し、物性評価を行った。

【0091】

【表1】

項目	単位	実施例 1		実施例 2	
(A) 成分		PPE-1	wt%	PPE-1	wt%
(D) 成分		無水マレイン酸	0.42	マレイン酸	0.7
(B) 成分					
B-1		PA6 Mn=22000	14	PA66 Mn=21000	10
B-2		PA6 Mn=16000	34	PA6 Mn=25500	31
(C) 成分					
C-1					
C-2		TR1102	10	TR1102	10
C-3					
混練方法		371-1 法		371-1 法	
曲げ弾性率	kgf/cm ²	21500		23000	
引張強度	kgf/cm ²	550		540	
引張伸び	%	87		92	
710° 衝撃強度: 23℃	kg-cm/cm	75		72	
HDT (4.6kg 荷重)	℃	180		182	

【0092】

【表2】

項 目	単 位	比較例 1		比較例 2		比較例 4		比較例 6	
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
(A) 成分 (D) 成分 (B) 成分		f-PPE-1 (1段目 M.B.)	42	PPE-1 クマ酸	40 0.7	f-PPE-2 (1段目 M.B.)	32	PPE-1(1段目 M.B.) 無水クマ酸 (1段目 M.B.)	16 0.1
		PA6 Mn=22000 (2段目 M.B.)	14	PA66 Mn=21000 (第1供給口から 74-1')	10	PA66 Mn=17000 (2段目 M.B.) PA6 Mn=12000 (3段目混練)	30 30	PA6 Mn=17500 (1段目 M.B.)	25
		PA6 Mn=16000 (3段目混練)	34	PA6 Mn=25500 (第2供給口から 74-1')	31	PA6 Mn=17000 (2段目混練)	30	PA6 Mn=17000 (2段目混練)	50
(C) 成分		TRL102 (2段目 M.B.)	10	TRL102 (第1供給口から 74-1')	10	Sl-g-EPDM (2段目 M.B.)	8	Cl65L (1段目 M.B.)	10
混練方法		737-N' 法		274-T' 法		737-N' 法		737-N' 法	
曲げ弾性率 引張強度 引張伸び 70° 衝撃強度: 23℃ :-30℃ HDT(4.0kg荷重)	kgf/cm ²	21300	23000	23000	23200	24200			
	kgf/cm ²	560	540	540	620	620			
	%	43	72	72	42	36			
	kg-cm/cm	49	47	47	6.0	48			
	kg-cm/cm ℃	180	182	182	189	182			

【0093】

【表3】

項 目	単 位	実施例 3		実施例 4		比較例 3	
(A) 成分 (D) 成分 (B) 成分 B-1		PPE-1	wt%	PPE-1	wt%	PPE-1	wt%
		77%酸	32	77%酸	32	77%酸	32
			0.45		0.45		0.45
		PA6 Mn=12000	30	PA66 Mn=17000	30	PA66 Mn=17000 PA6 Mn=12000	30 30
B-2		PA66 Mn=17000	30	PA6 Mn=12000	30		
(C) 成分							
C-1		St-g-EPDM	8	St-g-EPDM	8	St-g-EPDM	8
C-2							
C-3							
混練方法		37イート法		37イート法		27イート法	
曲げ弾性率	kgf/cm ²	22600		23000		23000	
引張強度	kgf/cm ²	620		630		630	
引張伸び	%	100		82		57	
7イート衝撃強度: 23℃	kg-cm/cm	14.8		14.5		12.2	
HDT(4.6kg荷重)	℃	189		189		189	

【0094】

【表4】

項 目	単 位	実施例 5		比較例 5		実施例 6	
(A) 成分 (D) 成分 (B) 成分 B-1		PPE-1	wt%	PPE-1	wt%	PPE-1	wt%
		無水マレイン酸	33	無水マレイン酸	33	無水マレイン酸	15
			0.40		0.40		0.1
		PA6 Mn=21500	30	PA6 Mn=21500 PA6 Mn=12000	30 22	PA6 Mn=17500	25
B-2		PA6 Mn=12000	22			PA6 Mn=17000	50
(C) 成分							
C-1		G1651	15	G1651	15	G1651	10
C-2							
C-3							
混練方法		37イート法		27イート法		37イート法	
曲げ弾性率	kgf/cm ²	20300		21400		23100	
引張強度	kgf/cm ²	530		560		610	
引張伸び	%	61		33		171	
7イート衝撃強度: 23℃	kg-cm/cm	88		68		88	
: -30℃		24		17		9.3	
HDT(4.6kg荷重)	℃	172		172		181	

【0095】

【表5】

項目	単位	実施例 7		比較例 7		実施例 8		比較例 8	
(A) 成分		wt%	35	PPB-I	wt%	35	PPB-I	wt%	42
(D) 成分			0.42	無水リン酸		0.42	無水リン酸		0.5
(B) 成分									
B-1				PA6 Mn=12000			PA6 Mn=12000		PA6 Mn=12000
B-2				PA6 Mn=12000			PA6 Mn=12000		PA6 Mn=12000
(C) 成分									
C-1			15	SI-g-EPDM		15	SI-g-EPDM		10
C-2			2	n-BPR		2	n-BPR		10
C-3									
混練方法		37t-1'法		27t-1'法		37t-1'法		27t-1'法	
曲げ弾性率	kgf/cm ²	19800		18500		21900		22700	
引張強度	kgf/cm ²	520		500		580		580	
引張伸び	%	98		23		98		48	
アイソット衝撃強度: 23℃	kg-cm/cm	83		62		70		58	
アイソット衝撃強度: -20℃		27		18		-		-	
アイソット衝撃強度: -30℃		-		-		12.0		7.0	
HDT(4.5kg荷重)	℃	177		175		174		174	
FWI(13kg-)	kg-cm	550		570		-		-	
FWI(延性破壊率): ↑	%	100 (9/9)		63 (5/8)		-		-	

【0096】

【発明の効果】本発明に示すように、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドのアロイを作成する際に、3個以上の供給口を有する押出機を用い、ポリフェニレンエーテルと相溶化剤を第1の供給口から投入混練し、一部

のポリアミドを第2供給口から投入混練し、その後に残りのポリアミドを第3以上の供給口から投入混練するという製造方法を用いることにより、高いIzod衝撃強度、高い引張の伸びなどを有するポリフェニレンエーテル／ポリアミド樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 77/00

識別記号
LQR
LQV

庁内整理番号

FI
C08L 77/00

技術表示箇所

LQR
LQV

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.